



SENTETİK GRAFİT DOLGULU POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Yoldaş Seki¹, İbrahim Şen², Mehmet Sarıkanat³

¹ Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir

² İzmir Makine Sanayi, Manisa

³ Ege Üniversitesi, İzmir

ABSTRACT

Synthetic graphite(SG) is frequently used to improve electrical conductivity and thermal conductivity of polymers. SG filling into polymers changes the rheological properties of polymers. In this study, the effect of SG filling into polypropylene copolymer (PPc) on the rheological properties of PPc was investigated. SG filled PPc composite pellets were prepared by using twin screw extruder (Leistritz Extruder Corporation Model ZSE 27). SG was fed into polymer melt from the side feeder. Rheological properties of PPc and SG filled PPc composite pellets were determined by using a capillary rheometer (Göttferd, Rheograph 20). Apparent and corrected data were used for investigation of rheological properties of PPc and SG filled PPc composites. In addition to apparent viscosity and shear stress, normal stress difference values for PPc and SG filled PPc composites were also obtained. The results were evaluated by Carreau-Winter model. SG filling into PPc increased zero-shear viscosity value of PPc. 10 and 30 wt% of SG has not led to considerable increase in zero-shear viscosity of PPc. However 50 wt% SG filling into PPc has largely increased zero-shear viscosity.

ÖZET

Sentetik grafit (SG) polimerlerin elektriksel ve termal iletkenliklerini iyileştirmek için sıklıkla kullanılır. Polimerin içine SG yüklenmesi polimerin reolojik özelliklerini de değiştirir. Bu çalışmada amaç polipropilen kopolimerin (PPc) içerisine yüklenen SG'nin reolojik özelliklerini nasıl değiştirdiğini ortaya koymaktır. SG yüklenmiş PPc kompozit pelletler Leistritz Extruder Corporation ZSE 27 model çift vidalı ekstrüder kullanarak üretilmiştir. SG yüklenmesi polimer eriyiğinin içine ekstrüderin yan besleyicisinden yapılmıştır. PPc ve SG yüklenmiş PPc kompozitlerin reolojik özellikleri Göttferd, Rheograph 20 model kapiler reometre kullanarak incelenmiştir. PPc ve üç farklı oranda SG yüklenmiş PPc kompozitlerin gözlemlenen ve düzeltilmiş verileri kullanarak reolojik özellikler incelenmiştir. Görünür viskozite ve kayma gerilmesi değerlerine ek olarak, PPc ve SG yüklenmiş kompozitlerin normal gerilim fark değerleride bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Carreau-Winter modeli tarafından değerlendirilmiştir. SG yüklenmesinin PPc nin sıfır-kayma viskozitesini arttırdığı bulunmuştur. %10 ve %30 SG yüklenmesi sıfır-kayma viskozitesini çok fazla arttırmaz iken %50 yüklenmesi ise ciddi oranda arttırmıştır.

1. Giriş

Yaygın kullanılan termoplastik polimerlerin termal iletkenlik değerleri 0.1 W/mK ile 0.4 W/mK arasındadır[1]. Son yıllarda termal yönetim uygulamalarında termal iletken özellikli kompozitlere olan gereksinim artmaktadır. Özellikle soğutma sistemleri, güç üretim sistemleri, ısı transfer cihazları, termal kaplamalar, elektronik mühendisliğinde ve havacılık uygulamalarında metallerin ve seramiklerin yerine termal iletken özellikli polimerlerin kullanıma potansiyeli ortaya çıkmıştır[2]. Plastiklerin termal iletkenlik özelliğine sahip uygulamalar için iletken katkı maddeleri ile yüklenmesi gerekmektedir. İletken özellikli bu tür maddeler metal tozları, seramik tozları ve karbon esaslı maddelerdir[3-5]. Tercih edilen karbon esaslı malzemelere örnek olarak karbon siyahı, grafit, karbon fiber, karbon nanotüpler ve grafen verilebilir[6-9]. Karbon esaslı malzemelerin polimerlerle yaptıkları kompozitlerin çekme ve eğme dayanımları gibi mekanik özellikleri sıkça çalışılmasına rağmen reolojik karakterizasyonuna dair çalışmalar oldukça sınırlıdır[5].

Eğer etkili ve ekonomik bir şekilde karbon esaslı maddelerle polimerlerin yığın üretimi yapılmak isteniyorsa akış özelliklerinin iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Bu çalışmada farklı oranlarda sentetik grafit ile yüklenen PPc'nin bazı reolojik karakteristiklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kompozitlerin reolojik özelliklerini kontrol eden temel faktörler ilave edilen katkı maddelerin oranları ve dağılma biçimleri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle sentetik grafitten ağırlıkça %10 (PPc+10SG), %30 (PPc+30SG) ve %50 (PPc+50SG) olmak üzere üç farklı oranda PPc' nin içine çift vidalı ekstrüder ile yüklenmiş, kompozit granüller üretilmiş ve kapiler reometre kullanılarak bazı reolojik özellikleri belirlenmiştir.

2. Deneysel Kısım

2.1. Malzemeler

İzmir Makine San. A.Ş.'den temin edilen LG M 1600 model polipropien kopolimeri (PPc) kullanılmıştır. SG olarak ise Asbiry NJ'den temin edilen Thermocarb TC kodlu ürün kullanılmıştır.

2.2. Kompozit üretimi

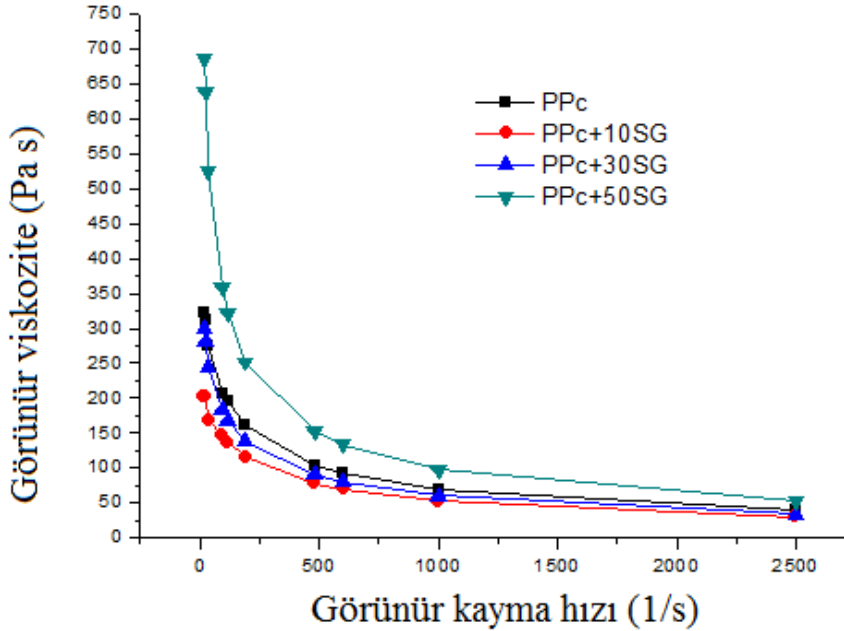
Kompozitler Leistritz marka ZSE 27 model aynı yönlü dönen çift vidalı bir ekstrüder kullanılarak elde edilmiştir. SG beslenmesi Brabender marka yan besleyicilerden yapılmıştır. Çift vidalı ekstrüderden çıkan ürün su banyosu ve pelletleştiriciden geçerek granül haline getirilmiştir.

2.3. Reolojik analiz

PP ve SG dolgulu PP kompozit granüllerin reolojik analizleri Göttferd marka Rheograph 20 model kapiler reometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. SAYISAL SONUÇLAR

PPc ve SG yüklenmiş PPc kompozitlerin görünür viskozite değerlerinin görünür kayma hızı ile değişimi Şekil 1’de gösterilmiştir.



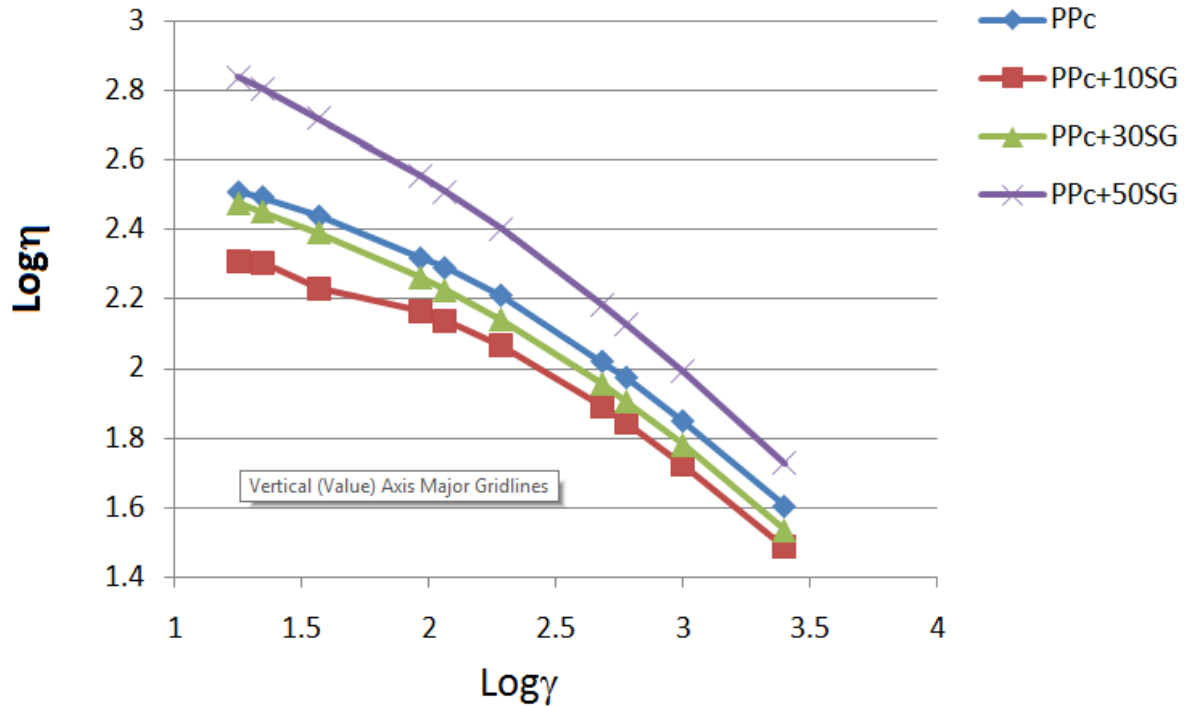
Şekil 1. Görünür kayma viskozitesinin görünür kayma hızı ile değişimi

Kayma hızı arttıkça görünür viskozitesinin azaldığı görülmektedir. Çalışılan kayma hızı aralığında PPc ve SG dolgulu PPc kompozitlerin kesme incelmesi (shear thinning) akış davranışına sahip olduğu görülmektedir. Yüksek kayma hızlarında eğriler birbirine yaklaşmaktadır. PP’nin içine %10 ve %30 SG eklenmesinin eriyiğin akışını kolaylaştırdığı ve bir yağlayıcı etkisi gördüğü, %50 SG eklenmesinde ise bu etkinin ortadan kalktığı görülmektedir.

Kesme incelmesi davranışı genellikle Denklem 1’de gösterilen “power law” modeli tarafından incelenir. Bu nedenle elde edilen sonuçların kesme incelmesi bölgesinde aşağıdaki denkleme uygunluğu da araştırılmıştır.

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

Denklemdaki η değeri viskoziteyi $\dot{\gamma}$ ise kayma hızını göstermektedir. Newtonian akışkanlarda n değeri 1’e yaklaşmaktadır. Ayrıca n değeri ne kadar küçük ise polimer o kadar daha fazla kesme incelmesi davranışı gösterdiği bilinmektedir. Logaritması alınarak lineer hale getirilen denklem kullanılarak Şekil 2’de gösterilen grafik elde edilmiştir. Grafiğin kayma ve eğim değerlerinden yararlanarak Çizelge 1 oluşturulmuştur. Çizelge 1’den görüldüğü gibi n değeri 1’den küçük çıkmıştır. Bu da PP ve SG dolgulu PP kompozitlerde kesme incelmesi davranışını desteklemektedir.

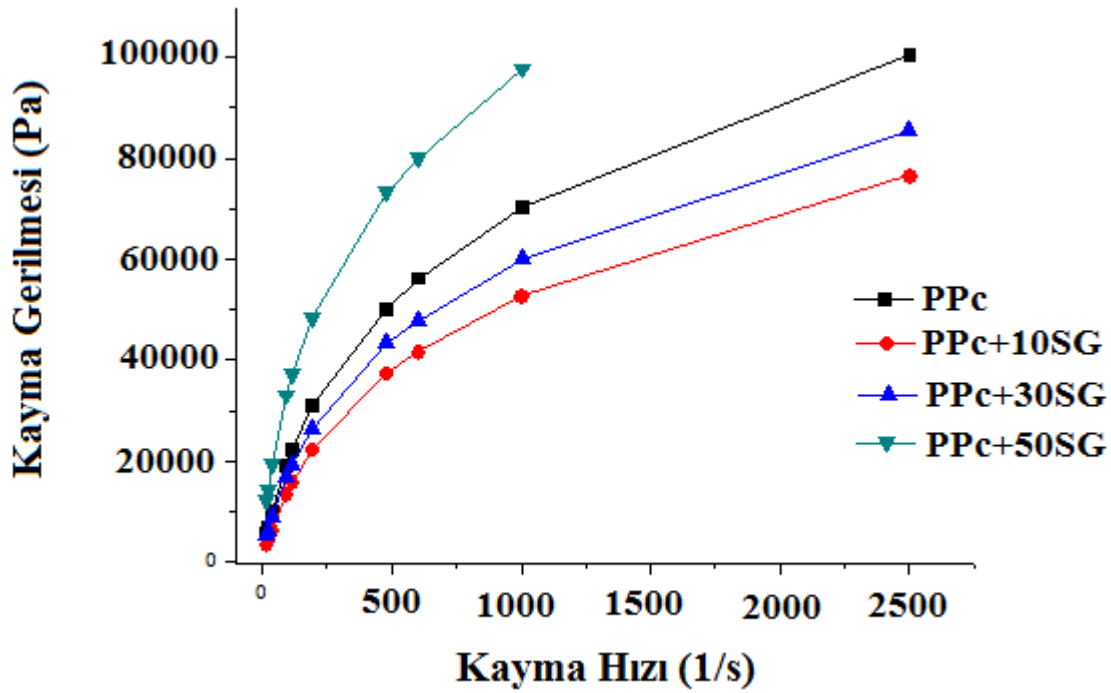


Şekil 2. Viskozite ile kayma hızının logaritmik değişimi.

Çizelge 1. Logaritmik grafikten elde edilen veriler

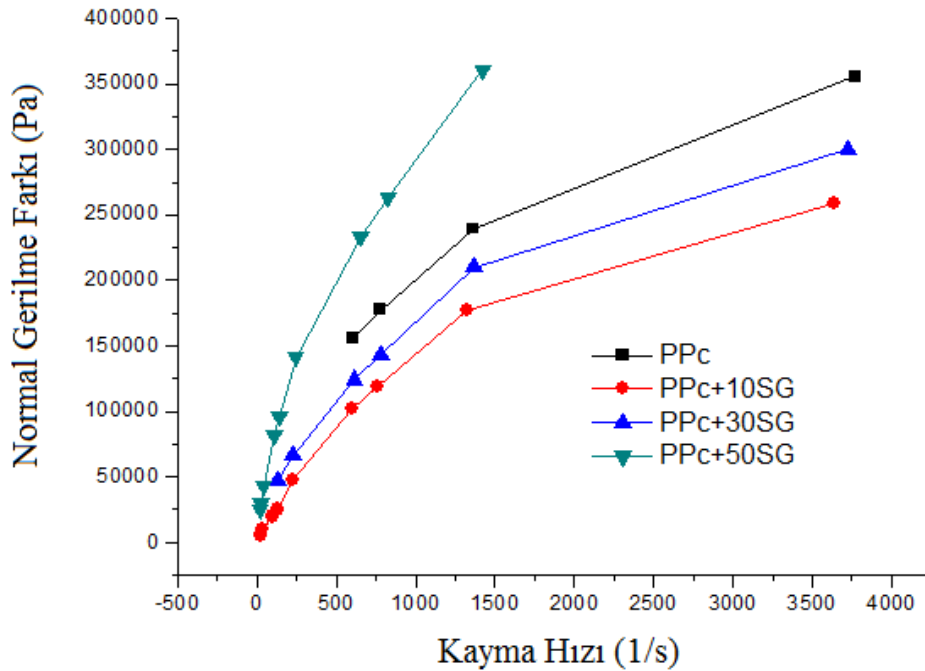
Sample	K	n	R ²
PPc	1208	0.592	0.972
PPc+10SG	676	0.635	0.953
PPc+30SG	1143	0.576	0.978
PPc+50SG	3281	0.494	0.989

Kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi Şekil 3’de gösterilmiştir. Düşük kayma hızı değerlerinde kayma gerilmelerinin birbirine yakın olduğu, kayma hızı arttıkça farkın daha belirgin olmaya başladığı görülmektedir. Şekil 3’den de görüldüğü gibi PPc+10SG’nin en düşük kayma gerilmesine sahip olduğu görülmektedir. Polipropilene %10 ve %30 SG eklendiğinde kayma gerilmesinin düştüğü, %50 SG eklendiğinde ise kayma gerilmesinin arttığı ortaya çıkmıştır. Buradan %10 ve %30 SG eklenmesinin yağlayıcı etkisinden dolayı daha düşük kuvvette akmasına yol açtığı, %50 SG eklenmesinin ise akmayı zorlaştırdığı sonucuna ulaşılabılır. Ayrıca Şekil 3’den PP ve SG dolgulu PP kompozit eriyiklerin pseudo-plastik bir akışkan gibi davrandığı sonucuna götürebilir.



Şekil 3. Kayma gerilmesinin kayma hızı ile değişimi

Normal gerilme farkının kayma hızı ile değişimi Şekil 4'de gösterilmiştir. Normal gerilme farkının kayma hızı arttıkça arttığı görülmektedir. Aynı kayma hızında en yüksek normal gerilme farkı %50SG içeren PPc'ye aittir. Ayrıca %10SG ve %30 SG ilavesi ile normal gerilme farkının azaldığı ortaya çıkmıştır.



Şekil 4. Normal gerilme farkının kayma hızı ile değişimi

Veriler Carreau–Winter modeli açısından değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2’de özetlenmiştir. PP’nin sıfır kayma viskozitesi 224 Pas bulunmuştur. SG ilavesi ile sıfır kayma viskozitesi arttığı gözlenmiştir. Bu artış %10 ve %30’da düşük oranda iken %50SG ilavesi ile sıfır kayma viskozitesi yaklaşık 4 kat artmıştır.

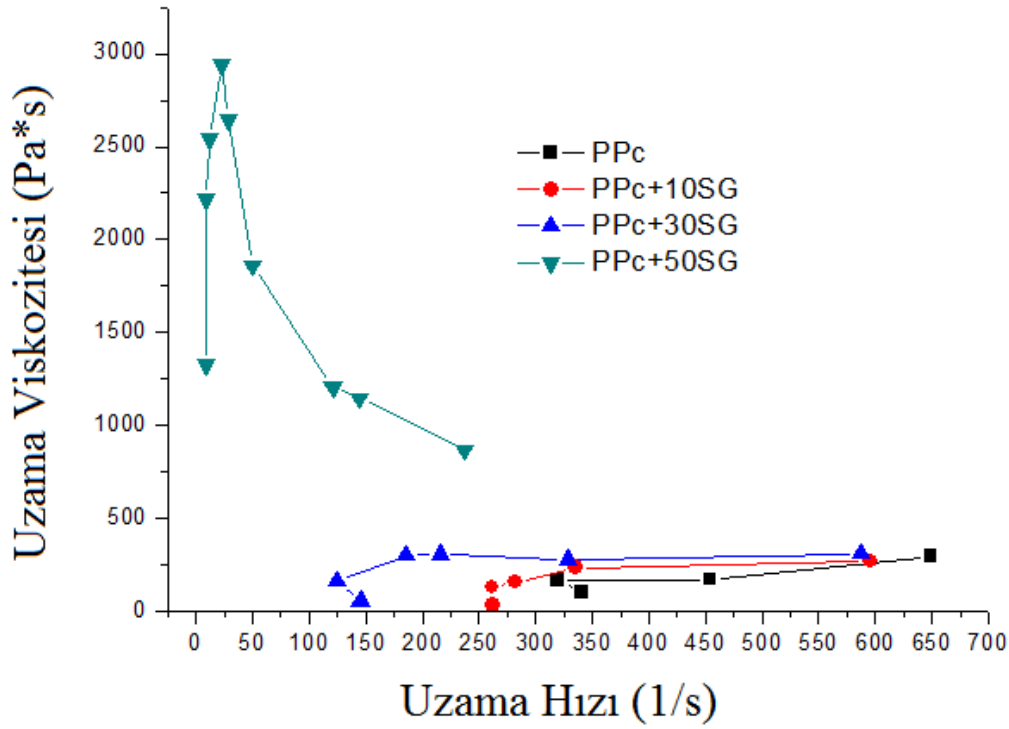
$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + \lambda \dot{\gamma})^{m_c}} \quad (2)$$

η_0 Sıfır kayma viskozitesi [Pas], λ Geçiş zamanı [s], m_c Viskozite katsayısı

Çizelge 2. Carreau–Winter modeline göre elde edilen fonksiyon parametreleri

Numune	η_0 Sıfır kayma viskozitesi [Pas]	λ Geçiş zamanı [s]	m_c Viskozite katsayısı	R^2
PPc	224	4.98E-03	7.30E-01	0.99
PPc+10SG	231	1.33E-02	6.21E-01	0.99
PPc+30SG	246	8.90E-03	6.86E-01	0.99
PPc+50SG	854	4.04E-02	6.37E-01	0.99

Uzama viskozitesine karşı uzama hızının değişimi Şekil 5’de gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi PPc, PPc+10SG, PPC+30SG örneklerinin uzama viskozitelerinin kayma gerilmesi ile değişimi birbirine benzemektedir. Yüksek uzama hızlarında 250 Pa.s değerine kadar ulaşmaktadır. Genel olarak PPc en düşük uzama viskozitesi değerine sahiptir. %10SG ve %30 SG eklenmesi ile uzama viskozitesinde az da olsa bir artış gözlenmiştir. Bununla birlikte en yüksek SG içeren (50%) kompozit örneğin değişimi ise oldukça farklı bir yol izlemektedir. PPc+50SG için uzama viskozitesi ani bir artıştan sonra azalmaya başlamıştır. PPC+50SG’nin uzama viskozitesi PPc, PPC+10SG, PPC+30SG’nin uzama viskozitelerinden oldukça yüksektir. Bu bağlamda kayma viskozitesi ile uyumlu sonuc elde edilmiştir. Düşük uzama hızlarında PPc+50SG yaklaşık olarak 3000 Pa.s uzama viskozitesi değerine kadar ulaşmaktadır.



Şekil 5. Uzama viskozitesinin uzama kayma gerilmesi ile değişimi

4. SONUÇLAR

%10 ve %30 SG ilavesi ile görünür viskozitenin azaldığı, %50 SG ilave edince ise görünür viskozitenin arttığı ortaya konmuştur. %10 ve %30 SG ilavesinin yağlayıcı bir etki gösterdiği %50 ilavesinin ise böyle bir etki göstermediği belirlenmiştir. Buradan yüksek SG miktarının yağlayıcı etkiyi azalttığı söylenebilir. Ayrıca SG ilavesinin sıfır kayma viskozitesini arttırdığı gözlenmiştir. Bu artış %10 ve %30 SG ilavesi ile oldukça düşük iken, %50 SG ilavesi ile yaklaşık 4 kat civarında olmuştur.

PP ve SG dolgulu PP kompozit eriyiklerin pseudo-plastik bir akışkan gibi davrandığı ortaya konmuştur. Aynı kayma hızında en yüksek normal gerilme farkı %50SG içeren PPc'ye aittir. Ayrıca %10SG ve %30 SG ilavesi ile normal gerilme farkının azaldığı ortaya çıkmıştır. PPc, PPc+10SG, PPC+30SG örneklerinin uzama viskozitelerinin kayma gerilmesi ile değişimi birbirine benzemekte iken %50 SG içeren PP kompozitin ise oldukça farklıdır.

TEŞEKKÜR

Çalışmaya finansal desteği için 0728.STZ.2014 nolu SANTEZ projesine teşekkür ederiz. Ayrıca çalışmaya katkılarından dolayı İzmir Makine Sanayi A.Ş'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Gaxiola, D.L., et al., *Nielsen thermal conductivity model for single filler carbon/polypropylene composites*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(5): p. 3261-3267.
2. Ye, C.M., B.Q. Shentu, and Z.X. Weng, *Thermal conductivity of high density polyethylene filled with graphite*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **101**(6): p. 3806-3810.
3. Luyt, A.S., J.A. Molefi, and H. Krump, *Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(7): p. 1629-1636.
4. Zhou, W., et al., *Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites*. Thermochimica Acta, 2007. **452**(1): p. 36-42.
5. López Gaxiola, D., et al., *Effects of carbon fillers on tensile and flexural properties in polypropylene-based resins*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **118**(3): p. 1620-1633.
6. Tu, H. and L. Ye, *Thermal conductive PS/graphite composites*. Polymers for Advanced Technologies, 2009. **20**(1): p. 21-27.
7. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. **442**(7100): p. 282-286.
8. Moisala, A., et al., *Thermal and electrical conductivity of single-and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(10): p. 1285-1288.
9. Mazov, I., et al., *Thermal conductivity of polypropylene-based composites with multiwall carbon nanotubes with different diameter and morphology*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **586**: p. S440-S442.